

DIALOG(R) File 351:Derwent WPI  
(c) 2003 Thomson Derwent. All rts. reserv.

009326559

WPI Acc No: 1993-020022/199303

XRAM Acc No: C93-009045

XRPX Acc No: N93-015376

**New polyester with oxyalkylated phenolic resin as polyol component - useful as binder for toners with low temp. fixability and good offset resistance**

Patent Assignee: SANYO CHEM IND LTD (SANN )

Inventor: FUKUDA M; NITTA T

Number of Countries: 005 Number of Patents: 007

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
EP 524027	A2	19930120	EP 92306607	A	19920720	199303 B
JP 5027478	A	19930205	JP 91203201	A	19910718	199310
EP 524027	A3	19930331	EP 92306607	A	19920720	199350
US 5294682	A	19940315	US 92913365	A	19920715	199411
JP 96007461	B2	19960129	JP 91203201	A	19910718	199609
EP 524027	B1	20000112	EP 92306607	A	19920720	200008
DE 69230544	E	20000217	DE 630544	A	19920720	200016
			EP 92306607	A	19920720	

Priority Applications (No Type Date): JP 91203201 A 19910718

Cited Patents: No-SR.Pub; 2.Jnl.Ref; DE 2030090; FR 2256444; GB 1211208; GB 1213681; US 1867583; US 3244770; US 3458477

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
EP 524027	A2	E 16	C08G-063/66	
			Designated States (Regional): DE FR GB	
EP 524027	B1	E	C08G-063/66	
			Designated States (Regional): DE FR GB	
DE 69230544	E		C08G-063/66	Based on patent EP 524027
JP 5027478	A	10	G03G-009/087	
US 5294682	A	10	C08F-020/00	
JP 96007461	B2	10	G03G-009/087	Based on patent JP 5027478
EP 524027	A3		C08G-063/66	

Abstract (Basic): EP 524027 A

A novel polyester resin (I) useful as a binder for electrophotographic toners is obtd. by reaction of a polycarboxylic acid (or deriv.) with a polyol which is a phenolic resin contg. an oxyalkylene unit.

The phenolic resin polyol is pref. 2 novolak contg. an average of 2-15 oxyethylene or oxypropylene units and having a total OH no. of 50-500 and a no. average mol. wt. of 350-3,000.

The phenolic resin polyol is pref. derived. from (i) PhOH, cresol, t.Bu-phenol, styrenated phenol or nonyl phenol; and (ii) formalin, paraformaldehyde, trioxane or hexa-methylenetetramine. Oxyalkylation is by reaction of the phenolic resin with an epoxide opt. in presence of the following diols which can form part of the polyol component: ethylene-, 1,2-propylene- or neopentyl-glycol or a 2-4 mol. alkylene oxide adduct of bisphenol-A or -F. The acid components is pref. maleic acid or anhydrides.

ADVANTAGE - Toners contg. (I) have excellent low temp. fixability and offset resistance

Dwg. 0/0

Abstract (Equivalent): US 5294682 A

Polyester resin having hydroxyl value of 10-100 is obtd. by

reacting a polycarboxylic acid (deriv.) and a polyol. Polyol comprises a phenolic resin of nuclide number 3-20, having an oxyalkylene unit.

Phenolic resin comprises (a) a phenol, cresol, tert butyl-phenol, styrenated phenol, or nonyl phenol; and (b) HCHO, paraformaldehyde, trioxane, or hexamethylenetetramine.

USE/ADVANTAGE - As a toner binder resin for electrophotography. Has excellent fixing at low temp. and resistance to offset at elevated temp.

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-27478

(43)公開日 平成5年(1993)2月5日

(51)Int.Cl.<sup>5</sup>  
G 0 3 G 9/087

識別記号

庁内整理番号

F 1

技術表示箇所

7144-2H

G 0 3 G 9/08

3 3 1

審査請求 未請求 請求項の数4(全10頁)

(21)出願番号	特願平3-203201	(71)出願人 000002288 三洋化成工業株式会社 京都府京都市東山区一橋野本町11番地の1
(22)出願日	平成3年(1991)7月18日	(72)発明者 福田 政雄 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内 (72)発明者 新田 剛巳 京都市東山区一橋野本町11番地の1 三洋 化成工業株式会社内

(54)【発明の名称】 トナーバインダー用ポリエステル樹脂、バインダー、トナーの製法

(57)【要約】

【目的】 低温定着性と高温下での耐オフセット性の優れる電子写真トナーバインダー用の新規なポリエステル樹脂を提供する。

【構成】 ポリカルボン酸成分(A)とポリオール成分(B)とを構成単位とするポリエステル樹脂において、(B)の少なくとも一部がノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルであるトナーバインダー用ポリエステル樹脂。

1

2

## 【特許請求の範囲】

【請求項1】 ポリカルボン酸成分(A)とポリオール成分(B)とを構成単位とする電子写真トナーバインダー用ポリエステル樹脂において、(B)の少なくとも一部がノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル(B1)であることを特徴とする電子写真トナーバインダー用ポリエステル樹脂。

【請求項2】 請求項1記載のポリエステル樹脂からなり、ガラス転移点30～85℃、軟化点70～160℃である電子写真トナーバインダー。

【請求項3】 請求項2記載のトナーバインダー、着色剤(C)及び必要によりその他の添加剤(D)を溶融混練するとともに、更に架橋剤(E)を添加し、該ポリエステル樹脂の一部を架橋させることを特徴とする電子写真トナーの製法。

【請求項4】 架橋剤(E)がヘキサメチレンテトラミンもしくは多価金属化合物である請求項3記載の製法。

## 【発明の詳細な説明】

## 【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は、電子写真トナーバインダー用ポリエステル樹脂、この樹脂からなる電子写真トナーバインダーおよびこのバインダーを用いた電子写真トナーの製法に関する。

## 【0002】

【従来の技術】 電子写真法においては、感光体上に常法により静電潜像を形成し、乾式トナーで現像後、トナーバインダー用紙に転写し、次いで熱定着(通常熱ローラーを使用)してコピーを得ている。従来、この乾式トナーの成分であるトナーバインダーとして、ポリスチレン樹脂、スチレンーアクリル共重合体、ポリエステル樹脂、エポキシ樹脂等が一般に使用され、中でもポリスチレン樹脂、スチレンーアクリル共重合体などのポリスチレン系樹脂が熱可塑性、粉碎性、帶電性等の性能と低成本の点から広く使用されている。しかし、最近複写機の処理速度の高速化が望まれており、スチレン系樹脂に代わり、低温定着性のよいポリエステル樹脂、特に架橋型ポリエステル樹脂が注目され各種の提案がなされている。従来このトナーバインダー用ポリエステル樹脂として、米国特許3,681,106号明細書では3価以上の多価アルコール(トリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール等)のアルキレンオキサイド付加物を使用したポリエステル樹脂(1)を提案している。また、米国特許4,387,211号明細書及び米国特許4,657,837号明細書記載では、トリメリット酸を使用したポリエステル樹脂(2)を提案している。

## 【0003】

【発明が解決しようとする課題】 しかし、上記ポリエステル樹脂(1)は耐オフセット性が実用上不十分であり、上記ポリエステル(2)は低温定着性が不十分であることが各々問題点である。本発明は以上のような背景

のもとになされたものであって、その目的は低温定着性と耐オフセット性のいずれもすぐれた新規なトナーバインダー用ポリエステル樹脂、この樹脂からなるトナーバインダーおよびこのバインダーを用いたトナーの製法を提供することにある。

## 【0004】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは上記目的を達成すべく鋭意検討した結果、ノボラック型フェノール樹脂骨格を分子中に有するポリエステル樹脂をバインダーとして用いることにより、トナーの耐オフセット性および低温定着性が向上することを見いだし、本発明に到達した。即ち本発明はポリカルボン酸成分(A)と多価アルコール成分(B)とを構成単位とする電子写真トナーバインダー用ポリエステル樹脂において、(B)の少なくとも一部がノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル(B1)であることを特徴とする電子写真トナーバインダー用ポリエステル樹脂；このポリエステル樹脂からなり、ガラス転移点30～85℃、軟化点70～160℃である電子写真トナーバインダー；並びに、このトナーバインダー、着色剤(C)及び必要によりその他の添加剤(D)を溶融混練するとともに、更に架橋剤(E)を添加し、該ポリエステル樹脂の一部を架橋させることを特徴とする電子写真トナーの製法である。

【0005】 本発明においてポリカルボン酸成分(A)は、2価カルボン酸類(A1)および必要により3価以上のカルボン酸類(A2)からなる。2価カルボン酸類(A1)の具体例としては、(1)マレイン酸、フマル酸、コハク酸、アジピン酸、セバチニ酸、マロン酸、アゼライン酸、メサコン酸、シトラコニ酸、グルタコニ酸等の炭素数2～20の脂肪族ジカルボン酸；(2)シクロヘキサンジカルボン酸、メチルメジック酸等の炭素数8～20の脂環式ジカルボン酸；(3)フタル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、トルエンジカルボン酸、ナフタレンジカルボン酸などの炭素数8～20の芳香族ジカルボン酸；(4)イソデセニルコハク酸、n-ドデセニルコハク酸等の側鎖に炭素数4～35の炭化水素基を有するアルキルもしくはアルケニルコハク酸；並びに、これら2価カルボン酸の無水物や低級アルキル(メチル、ブチルなど)エステルが挙げられる。これらの中では上記(1)、(3)、(4)およびこれらジカルボン酸の無水物や低級アルキルエステルが好ましく、(無水)マレイン酸、フマル酸、イソフタル酸、テレフタル酸、ジメチルテレフタレート、n-ドデセニル(無水)コハク酸が更に好ましい。

(無水)マレイン酸及びフマル酸は反応性が大きい点で好ましく、イソフタル酸及びテレフタル酸はポリエステルのガラス転移温度を高くする点で好ましい。また、アルキルもしくはアルケニル(無水)コハク酸はトナーの粉碎性を良くする利点がある。

【0006】3価以上のポリカルボン酸類(A2)の具体例としては、(1)1,2,4-ブタントリカルボン酸、1,2,5-ヘキサントリカルボン酸、1,3-ジカルボキシル-2-メチル-2-メチレンカルボキシプロパン、テトラ(メチレンカルボキシル)メタン、1,2,7,8-オクタンテトラカルボン酸等の炭素数7~20の脂肪族ポリカルボン酸；(2)1,2,4-シクロヘキサントリカルボン酸等の炭素数9~20の脂環式ポリカルボン酸；(3)1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸、2,5,7-ナフタレントリカルボン酸および1,2,4-ナフタレントリカルボン酸、ピロメリット酸、ベンゾフエノンテトラカルボン酸等の炭素数9~20の芳香族ポリカルボン酸；並びにこれらの無水物や低級アルキル(メチル、ブチル等)エステルが挙げられる。(A2)を用いる場合、これらの中では(3)およびその無水物や低級アルキルエステルが好ましく、特に1,2,4-ベンゼントリカルボン酸、1,2,5-ベンゼントリカルボン酸およびこれらの無水物や低級アルキルエステルが価格及びトナーの耐オフセット性付与の点で好ましい。

(A)中の(A2)の使用割合は、通常0~30モル%、好ましくは0~20モル%、さらに好ましくは0~10モル%である。

【0007】本発明において、ポリオール成分(B)は、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル(B1)、必要により他の2価アルコール類(B2)及び必要により他の3価以上のアルコール類(B3)からなる。

【0008】ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル(B1)は、ノボラック型フェノール樹脂(a)と分子中1個のエポキシ環を有する化合物(b)との反応物である。

【0009】ノボラック型フェノール樹脂(a)としては、例えばエンサイクロペディア・オブ・ポリマーサイエンス・アンド・テクノロジー(インターライエンス・パブリッシャーズ)第10巻1頁のエノリツク・レジンズの項に記載されるように、塩酸、リン酸、硫酸などの無機酸又はパラトルエンスルホン酸、シウ酸などの有機酸又は酢酸亜鉛などの金属塩を触媒としてフェノール類とアルデヒド類からの重縮合により製造されるものが挙げられる。フェノール類としては、フェノールや炭素数1~35の炭化水素基及び/又はハロゲン基を1個以上置換基として有する置換フェノールが挙げられる。置換フェノールの具体例としては、クレゾール(オルソ体、メタ体もしくはパラ体)、エチルフェノール、ノニルフェノール、オクチルフェノール、フェニルフェノール、スチレン化フェノール、イソプロペニルフェノール、3-クロルフェノール、3-ブロムフェノール、3,5-キシレノール、2,4-キシレノール、2,6

-キシレノール、3,5-ジクロルフェノール、2,4-ジクロルフェノール、3-クロル-5-メチルフェノール、ジクロルキシレノール、ジブロムキシレノール、2,4,5-トリクロルフェノール、6-フェニル-2-クロルフェノール等が挙げられる。フェノール類は2種以上併用してよい。これらの中ではフェノール及び炭化水素基で置換された置換フェノールが好ましく、その中でも特にフェノール、クレゾール、t-ブチルフェノールおよびノニルフェノールが好ましい。フェノールとクレゾールは価格及びトナーの耐オフセット性を付与する点で好ましく、t-ブチルフェノール及びノニルフェノールに代表される炭化水素基で置換された置換フェノールはトナーの帶電量の温度依存性を小さくする点で好ましい。アルデヒド類としては、ホルマリン(各種濃度のホルムアルデヒド溶液)、パラホルムアルデヒド、トリオキサン、ヘキサメチレンテトラミン等が挙げられる。ノボラック型フェノール樹脂(a)の数平均分子量は通常300~8000、好ましくは450~3000、更に好ましくは400~2000である。

(a)中の数平均のフェノール類の核体数は通常3~60、好ましくは3~20、更に好ましくは4~15である。また(a)の軟化点(JIS K2531;環球法)は、通常40~180°C、好ましくは40~150°C、更に好ましくは50~130°Cである。(a)の軟化点が40°C未満では常温でブロッキングし取り扱いが困難となる。また軟化点が180°Cを越えるとポリエステル樹脂の製造過程でゲル化を引き起こし好ましくない。

【0010】(b)の具体例としてはエチレンオキサイド(EO)、1,2-ブロビレンオキサイド(PO)、1,2-ブチレンオキサイド、2,3-ブチレンオキサイド、スチレンオキサイド、エピクロルヒドリン等を挙げることができる。また(b)として炭素数1~20の脂肪族1価アルコールもしくは1価フェノールのグリシルエーテルも使用できる。これらの中ではEOおよび/又はPOが好ましい。(B1)を構成する(a)1モルに対する(b)の付加モル数は通常1~30モル、好ましくは2~15モル、更に好ましくは2.5~10モルであり、また(a)中のフェノール性水酸基1個に対する(b)の平均付加モル数は通常0.1~1.0モル、好ましくは0.1~4モル、更に好ましくは0.2~2モルである。

【0011】(B1)の数平均分子量は通常300~10000、好ましくは350~5000、更に好ましくは450~3000である。

(B1)の数平均分子量が300未満ではトナーの耐オフセット性が充分でなく、10000を越えるとポリエステル樹脂の製造過程でゲル化を引き起こして好ましくない。

(B1)の水酸基価(アルコール性及びフェノール性水

酸基の合計)は通常10~550、好ましくは50~500、更に好ましくは100~450mgKOH/gである。

また、水酸基価のうち、フェノール性水酸基価は通常0~500、好ましくは0~350、更に好ましくは5~250mgKOH/gである。

(B1)の製法を例示すると、必要により触媒(塩基性触媒又は酸性触媒)の存在下、(a)に(b)を付加反応させることにより(B1)が得られる。反応温度は通常20~250°C、好ましくは70~200°Cであり、常圧下、又は加圧下、更には減圧下においても行うことができる。また反応は溶媒(例えばキシレン、ジメチルホルムアミドなど)あるいは他の2価アルコール類(B2)及び/又は他の3価以上のアルコール類(B3)の存在下で行うことができる。

【0012】他の2価アルコール類(B2)としては、例えば(1)エチレングリコール、1,2-ブロビレングリコール、1,3-ブロビレングリコール、1,4-ブタジオール、ネオペンチルグリコール、1,4-ブテンジオール、1,5-ペンタジオール、1,6-ヘキサンジオール等の炭素数2~12のアルキレングリコール；(2)ジエチレングリコール、トリエチレングリコール、ジブロビレングリコール、ポリエチレングリコール、ポリブロビレングリコール、ポリテトラメチレングリコール等のアルキレンエーテルグリコール類；(3)1,4-シクロヘキサンジメタノール、水素添加ビスフェノールA等の炭素数6~30の脂環式ジオール；および(4)ビスフェノールA、ビスフェノールF、ビスフェノールS等のビスフェノール類；並びに、(5)上記ビスフェノール類のアルキレンオキシド(EO、PO、ブチレンオキシド等)2~8モル付加物を挙げることができる。

(B2)を用いる場合、これらのうち(1)及び(5)が好ましく、(5)が更に好ましい。上記(1)の中ではエチレングリコールは反応速度を増大し、1,2-ブロビレングリコール及びネオペンチルグリコールは低温定着性の点で好ましい。また、上記(5)の中では、特にビスフェノールAのEO及び/又はPO2~4モル付加物がトナーに良好な耐オフセット性を与える点で好ましい。

【0013】他の3価以上のアルコール類(B3)の具体例としては、(1)ソルビトール、1,2,3,6-ヘキサンテトロール、1,4-ソルビタン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトール、トリペンタエリスリトール、1,2,4-ブタントリオール、1,2,5-ペンタントリオール、グリセロール、2-メチルブロバントリオール、2-メチル-1,2,4-ブタントリオール、トリメチロールエタン、トリメチロールプロパン等の炭素数3~20の脂肪族多価アルコール；(2)1,3,5-トリヒドロキシルメチルベンゼン等

の炭素数6~20の芳香族多価アルコール；並びにこれらのアルキレンオキサイド付加物を挙げができる。

(B3)を用いる場合、これらの中では(1)の化合物が好ましく、その中でも安価な点からグリセロール、トリメチロールプロパン及びペンタエリスリトールが好ましい。

(B)中の(B1)、(B2)、(B3)の構成割合は、それぞれ通常(B1)2~100%、(B2)0~98%、(B3)0~20%、好ましくは(B1)4~70%、(B2)30~96%、(B3)0~10%、更に好ましくは(B1)4~50%、(B2)50~96%、(B3)0~5%である。

【0014】本発明においては、分子量の調整や反応の制御を目的として、(A)、(B)と共にモノカルボン酸、モノアルコールなどが必要に応じて使用できる。その具体例としては、安息香酸、バラオキシ安息香酸、トルエンカルボン酸、サリチル酸、酢酸、ブロビオン酸及びステアリン酸等のモノカルボン酸；ベンジルアルコール、トルエン-4-メタノール及びシクロヘキサンメタノール等のモノアルコールが挙げられる。本発明のポリエステル樹脂を構成する(A)と(B)との比率はアルコール性水酸基当量/カルボキシル基当量が、通常0.6~1.4、好ましくは0.7~1.3、更に好ましくは0.8~1.2となるような比率であればよい。また、本発明のポリエステル樹脂中の(B1)の構成割合は通常1重量%以上、好ましくは3~70重量%、更に好ましくは5~40重量%である。(B1)が1重量%未満ではトナーの耐オフセット性が不十分である。本発明のポリエステル樹脂の製法を例示すると、(A)と

(B)を所定の割合で配合し、ポリエステル化反応を行うことにより本発明のポリエステル樹脂が得られる。反応は通常触媒の存在下150~300°C、好ましくは170~280°C程度の温度条件下で行われる。また反応は常圧下、減圧下、もしくは加圧下で行うことができるが、所定の反応率(例えば30~90%程度)に到達後は反応系を200mmHg以下、好ましくは25mmHg以下、更に好ましくは10mmHg以下に減圧し、反応を行うのが望ましい。

【0015】上記触媒としては、通常ポリエステル化に用いられる触媒、例えばスズ、チタン、アンチモン、マンガン、ニッケル、亜鉛、鉛、鉄、マグネシウム、カルシウム、ゲルマニウム等の金属；およびこれら金属含有化合物(ジブチルスズオキサイド、オルソジブチルチタネート、テトラブチルチタネート、酢酸亜鉛、酢酸鉛、酢酸コバルト、酢酸ナトリウム、三酸化アンチモンなど)が挙げられる。反応物の性質(例えば酸価、軟化点等)が所定の値に到達した時点、あるいは反応機の機械トルクまたは機械トルクが所定の値に到達した時点で反応を停止させることによって本発明のポリエステル樹脂を

得ることができる。

【0016】本発明のポリエステル樹脂は通常0.5～3.0、好ましくは2～20mg KOH/gの酸価（カルボキシル基に由来する）と通常5～200、好ましくは10～100mg KOH/gの水酸基価（アルコール性水酸基とフェノール性水酸基に由来する）を有している。酸価0.5未満ではトナーの帶電量が低くなり、30を越えると帶電量の温度依存性が大きくなる。又、水酸基が5未満ではトナーの低温定着に悪い影響が出、200を越えると帶電量の温度依存性が大きくなる。また本発明のポリエステル樹脂のゲル分（テトラヒドロフランに不溶分）は通常0～50%，好ましくは0～25%である。ゲル分が50%を越えるとポリエステルの合成に困難が伴う。本発明のバインダーは、本発明のポリエステル樹脂からなるものであるが、必要により他のトナーバインダー用樹脂を含有してよい。他のトナーバインダー用樹脂としては、ポリスチレン樹脂、スチレン-アクリル共重合体樹脂、スチレン-ブタジエン共重合体樹脂、エポキシ樹脂、本発明以外のポリエステル樹脂等が挙げられる。本発明のバインダーのガラス転移温度（Tg）は通常30～85℃、好ましくは40～80℃、更に好ましくは55～75℃である。Tgが30℃未満では本発明のバインダーを用いたトナー粒子同士の付着、凝集（プロッキング）が生じやすく、Tgが85℃を越えるとトナーの低温定着性が悪くなる。また本発明のバインダーの軟化点は通常70～160℃、好ましくは80～150℃である。軟化点が70℃未満ではトナーの耐オフセット性が悪くなりがちであり、160℃を越えると低温定着性が不良になる。本発明のバインダーが本発明のポリエステル樹脂のみからなる場合は、本発明のポリエステル樹脂のTg、軟化点が上記範囲内であればよい。本発明のバインダーは着色剤（C）及び必要によりその他の添加剤（D）とともにトナー用成分として用いられる。

【0017】着色剤（C）としては、例えばカーボンブラック、ニグロシン染料、アニリンブルー、ベンガラ、アセチレンブラック、モノアゾ染料、ジアゾ染料、キナクリドン、アントラキノン染料、カルコオイルブルー、銅フタロシアニン、インダスレンブルー、ベンジジンイエロー、クロムイエロー、ウルトラマリンイエロー、デュポンオイルレッド、インダスレンブルー、バーマントンブラウンF G、ブリアントファーネストスカーレット、マラカイトグリーンオキザレート、ランプブラック、ローズベンガル、ピグメントグリーンB、ローダミンB、ソルベント-35などの顔料もしくは染料、及び特開平1-277253号公報、特開平1-159759号公報記載の上記以外の顔料もしくは染料を挙げることができる。着色剤（C）はバインダー100重量部に対し通常1～20重量部、好ましくは1～15重量部程度である。

【0018】その他の添加剤（D）としては下記（D1）～（D5）が挙げられる。

（D1）離型剤（オフセット防止剤）

低分子量のポリオレフィン（ポリエチレン、ポリプロピレン）が使用できる。低分子量のポリオレフィンの数平均分子量は通常500～20000であり、その軟化点（環球法）は通常80～180℃、好ましくは100～160℃である。また溶融粘度はポリエチレン系で通常10～5000cps（140℃）、ポリプロピレン系で通常10～5000cps（160℃）である。（D1）の使用割合は、バインダー100重量部に対して通常0～10重量部、好ましくは0.5～5重量部である。

【0019】（D2）磁性体

磁性トナーとする場合の磁性体としては、フェライト、マグネタイトを始めとする鉄、コバルト、ニッケルなどの強磁性を示す金属もしくは合金又はこれらの元素を含む化合物、あるいは強磁性元素を含まないが適当な熱処理を施すことによって強磁性を示すようになる合金、例えばマンガン-銅-アルミニウム、マンガン-銅-錫などのマンガンと銅を含むホイスラー合金と呼ばれる種類の合金、又は二酸化クロム、その他を挙げることができる。これらの磁性体は平均粒径0.1～1ミクロンの微粉末の形でトナー中に均一に分散される。そして磁性トナーとする場合の（D2）の含有量は、トナー100重量部当たり通常1.5～8.0重量部、好ましくは4.0～7.0重量部である。

【0020】（D3）帶電調整剤

プラス帶電性及び/又はマイナス帶電性の従来から知られているものを用いることができ、例えばニグロシン系染料、含金属染料等が挙げられる。

【0021】（D4）流動性向上剤

シリカ微粉末、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、珪砂、クレー、雲母、珪藻土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、硫化マグネシウム、酸化ジルコニア、硫酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化窒素、窒化硅素などの無機微粒子（一次粒子径5mμ～2μ）が使用でき、これらの中ではシリカ微粉末が好ましく、表面に疎水性基を有するシリカ微粉末が特に好ましい。その使用量は、バインダー100重量部当たり通常0～5重量部、好ましくは0.01～2重量部である。

【0022】（D5）その他

脂肪酸金属塩、脂肪酸エステルおよび脂肪酸エステル系ワックス、部分けん化脂肪酸エステル、高級脂肪酸、高級アルコール、流動または固型のパラフィンワックス、ポリアミド系ワックス、多価アルコールエステル、シリコンワニス、脂肪族フロロカーボンなどを用いることができる。特に軟化点（環球法）が60～150℃のワッ

クスが好ましい。

【0023】電子写真用トナーの製法を例示すると、本発明バインダー、着色剤（C）及び必要によりその他添加剤（D）を用いて次のような方法で製造される。トナー用の各成分を乾式ブレンドした後、押し出し混練機などで溶融・混練し、混練物を冷却後粗粉碎する。次いでジェット気流式粉碎機などで更に微粒子にし、3～30ミクロン程度に分級し、これに更に必要により流動性向上剤や帶電調整剤を加え均一混合することによりトナーが得られる。本発明の方法により、トナーを得る際の上記溶融・混練工程で混練成分中のポリエステル樹脂の一部に架橋を施すことも可能である。架橋を施すことによりトナーの耐オフセット性が更に向上する。架橋方法としては、レゾール型フェノール樹脂あるいはヘキサメチレンテトラミン等によるメチレン架橋；A1, Ba, Ca, Cd, Co, Cr, Cu, Fe, Mg, Mn, Ni, Pb, Sn, Sr, Znなどの多価金属を含有する化合物（多価金属のカルボン酸塩やアルコシレート、有機金属錯体、キレート化合物等）による金属架橋；分子中に2個以上のエポキシ基を有する化合物による架橋及びパーオキサイド架橋等を挙げることができる。上記架橋方法の中では、ヘキサメチレンテトラミンによるメチレン架橋及び多価金属化合物による金属架橋が好ましい。また、本発明のポリエステル樹脂製造後、特にトナー溶融・混練工程でトナーの帶電制御のために、本発明ポリエステル樹脂中のフェノール性水酸基を有機金属錯体や染料、顔料の基体と反応させたり、3級アミンあるいはホスフィンなどとの塩を形成させることもできる。

## 【0024】

【実施例】以下、本発明を製造例、実施例、使用例及び比較例により具体的に説明するが、本発明はこれに限定される物ではない。なお部および%はそれぞれ重量部および重量%を表す。

【0025】製造例、実施例及び比較例に使用した各原料の略称は以下のとおりである。

- (1) ノボラックA：核体数4.4（1分子中のフェノール核数の平均値）、軟化点81℃のフェノールノボラック樹脂。
- (2) ノボラックB：核体数3.2、軟化点68℃のフェノールノボラック樹脂。
- (3) ノボラックC：核体数5.0、軟化点110℃のt-ブチルフェノールノボラック樹脂。
- (4) ノボラックD：核体数7.2、軟化点97℃のO-クレゾールフェノールノボラック樹脂。
- (5) ノボラックE：核体数4.1、軟化点95℃のノニルフェノールノボラック樹脂。
- (6) グリコールA：ポリオキシプロピレン(2,2)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（水酸基価315）
- (7) グリコールB：ポリオキシエチレン(2,3)-

50 【0027】製造例1(NE1)

2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（水酸基価340）

(8) グリコールC：ポリ(オキシエチレン-プロピレン)-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)メタン（水酸基価320）

(9) グリコールD：ポリオキシプロピレン(3,1)-2,2-ビス(4-ヒドロキシフェニル)プロパン（水酸基価275）

(10) EG : エチレングリコール

(11) NPG : ネオベンチルグリコール

(12) TPA : テレフタル酸

(13) IPA : イソフタル酸

(14) FA : フマール酸

(15) AA : アジピン酸

(16) DMT : ジメチルテレフタレート

(17) DSA : ドデセニル無水コハク酸

(18) TMA : 無水トリメリット酸

(19) DBTO : ジブチルチノキサイド

20 【0026】また、製造例、実施例および比較例で得られたノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルおよびポリエステル樹脂の性質の測定法を次に示す。

1. 酸価及び水酸基価  
JIS K 0070に規定の方法。但し、サンプルが溶解しない場合は溶媒にジオキサンまたはテトラヒドロフラン等の溶媒を用いる。

2. ガラス転移温度(Tg)

ASTM D 3418-82に規定の方法(DSC法)。

3. 軟化点

フローテスター(CFT-500、島津製作所製)で、1.0mmφ×1.0mmのノズルを用い、荷重10kg、昇温速度5℃/分で測定し、1.5gのサンプルの1/2が流出した時の温度を求める。

4. 分子量分布

ゲル・バーミエーション・クロマトグラフィー(GPC)で測定。試料はラボ・プラストミル(東洋精機製作所製)で、120℃で30分間混練後のものを用いる。尚、GPCによる分子量測定の条件は以下の通りである。

装置 : 東洋曹達製 HLC-802A

カラム : カラム TSK gel GMH6

2本(東洋曹達製)

測定温度 : 25℃

試料溶液 : 0.5重量%のTHF溶液

溶液注入量 : 200μl

検出装置 : 屈折率検出器

なお分子量較正曲線は標準ポリエステルを用いて作成した。

オートクレーブ中にノボラックA 1モル(455g)を入れて反応器内の空気を窒素で置換した。次いで、トリエチルアミン触媒を1.5g加えて、温度を120℃に保ちつつ、POを4.5モル(261g)徐々に圧入し、反応を完結させた。揮発物を除去してノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル(NE 1)を得た。表1にNE 1の処方とその性質を示す。

## 製造例2

製造例1と同様の反応装置にノボラックA 1モル(455g)、グリコールD 571g、カチカル触媒1.5gを加えて120℃に保ちつつ、PO 2モル(116g)を徐々に圧入し反応を完結させた。反応後常法により触媒を除去、さらに揮発物を除いて精製した。グリコールDに希釈されたノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル(NE 2)を得た。尚、アルコール性水酸基とフェニル性水酸基存在下においては、アルキレ\*

\*シオキサイド(EOまたはPO)は優先的にフェノール性水酸基に付加することが知られている。表1にNE 2の処方と性質を示す。

## 【0028】製造例3～8(NE 3～NE 8)

製造例1と同様の方法でノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテル(NE 3～NE 8)を得た。表1にNE 3～NE 8の処方と性質を示す。

## 【0029】製造例9(NE 9)

製造例1と同様の反応装置にノボラックD 1モル(850g)、ビスフェノールA 1モル(228g)、触媒としてトリメチルアミン(30%水溶液)10g及びPO 265gを用いて製造例1の方法を繰り返し、ノボラック型フェノール樹脂のオキシアルキレンエーテルNE 9を得た。表1にNE 9の処方と性質を示す。

## 【0030】

## 【表1】

製造例	1	2	3	4	5	6	7	8	9
NE	NE1	NE2	NE3	NE4	NE5	NE6	NE7	NE8	NE9
ノボラック樹脂 重量(g)	A 455	A 455	A 455	B 327	B 327	C 790	D 850	E 935	D 850
グリコールD	—	571	—	—	—	—	—	—	—
ビスフェノールA	—	—	—	—	—	—	—	—	228
EO	—	—	—	—	154	88	—	110	—
PO	261	116	174	203	—	—	145	116	435
触媒 (トリエチルアミン)	1.5	1.5*1	1.5	1.2	1.2	1.5	2.0	2.0	6.0*2
水酸基価(mgKOH/g)	341	350	383	332	369	308	396	192	334

【0031】註\*1 触媒としてトリエチルアミンの代わりに水酸化カリウムを用いた。

\*2 触媒としてトリエチルアミンの代わりにトリメチルアミンを用いた。

## 【0032】実施例1(樹脂A)

温度計、トルク検知器の付いた攪拌機、冷却器および窒素導入管の付いた反応槽中にグリコールD 940部、NE 1を60部、TPA 376部、DBTO 3.5部を入れて、窒素気流下230℃で反応させた。反応物に透明感が出た時点から反応温度を200℃に下げて減圧下でポリエステル化反応を進めた。反応物の粘度が徐々に高くなり、攪拌機のトルクが所定の値を示す時点で反応を停止し、反応物を取り出し急冷し、本発明のポリエステル樹脂(A)を得た。表2に樹脂Aの処方とその性質を示す。

## 【0033】実施例2～7(樹脂B～G)

シリコーン系消泡剤(信越シリコーン(株)製SAG-47)を0.05部を用い、表2に記載の原料を用いた以外は実施例1と同様の方法により、本発明のポリエス

テル樹脂B～Gを得た。表2に樹脂B～Gのそれぞれの処方とその性質を示す。

## 【0034】実施例8(樹脂H)

実施例1と同様の反応装置にNPG 264部、グリコールA 146部、グリコールB 137部、製造例5のエーテルC-5を53部、IPA 226部、DMT 264部およびテトラブチルチタネート4部を入れて、180℃から220℃の温度で徐々に昇温させながら反応させた。反応物の外観に透明感が出た時点でTMAを64部添加し、減圧下200℃で反応を継続した。攪拌機のトルクが所定の値を示した時点で反応を停止し、反応物を取り出し急冷して、本発明のポリエステル樹脂Hを得た。表2に樹脂Hの処方とその性質を示す。

## 【0035】実施例9(樹脂I)

表2に記載の原料を用い、実施例1と同様の方法で、本発明のポリエステル樹脂Iを得た。但し、反応温度は180～200℃に保ち、反応は酸価が17となった時点で停止させた。表2に樹脂Iの処方とその性質を示す。

## 【0036】実施例10(樹脂J)

実施例1と同様の方法反応装置にグリコールB950部、TPA434部を入れて230℃で酸価が1.5になるまで反応させた。次に、190℃まで冷却し、製造例9で得たNE9:50部、DSA21部を加えて更にポリエステル化反応を進めた。反応物の粘度が除々に高くなり、攪拌機のトルクが所定の値を示す時点で反応を\*

\*停止し、反応物を取り出し急冷し、本発明のポリエステル樹脂(J)を得た。表2に樹脂Jの処方とその性質を示す。

【0037】

【表2】

実施例	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10
ポリエステル樹脂	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J
成 分	TPA IPA DMT AA FA DSA TMA	376 397 349		392	324 262		312 26	226 264		434
(部)						89		298		21
成 分	グリコールA グリコールB グリコールC グリコールD EG NPG NE		315 585 600	600 700		320 31	415 264	146 137	900 100	950
(部)		940								
酸価(mgKOH/g)	3.0 6.0	4.1 6.1	3.5 6.2	3.8 7.0	6 58	2.1 57	1.3 57	12 59	15 90	6.7 140
Tg(℃)	58	60	61	62	60 (NE2)	70 (NE7)	200 (NE4)	47 (NE5)	53 (NE8)	50 (NE9)
軟化点(℃)	126	130	131	138	125	126	127	130	130	140

【0038】比較例1(樹脂K)

NE1:60部の代わりにトリメチロールプロパン60部を使用する以外は実施例1と同様にして、比較のポリエステル樹脂Kを得た。ポリエステルKの酸価は4.5、Tg58℃、軟化点132℃であった。

【0039】比較例2(樹脂L)

実施例1と同様の方法反応装置にグリコールB950部、TPA434部を入れて230℃で酸価が1.5になるまで反応させた。次に、190℃まで冷却し、製造例9で得たNE9:50部の代わりにTMA100部を加えて更にポリエステル化反応を進めた。反応物の粘度が除々に高くなり、攪拌機のトルクが所定の値を示す時点で反応を停止し、反応物を取り出し急冷し、比較のポリエステル樹脂Lを得た。ポリエステル樹脂Lの酸価は2.1、Tg64℃、軟化点143℃であった。

【0040】使用例1~10及び比較使用例1、2

使用例1~10及び比較使用例1、2で得られたポリエステル樹脂A~Lをバインダーとして用い、下記組成のトナー成分を表3の処方にしたがってボールミルで混合後、押し出し混練機で溶融混練し、冷却後、粗粉碎、微

粉碎及び分級を行い平均粒径約1.2μmの各々のトナー

[1]~[12]を得た。但し、トナー[9]については、分級後さらに流動性向上剤を加えてヘンシェルミキサーで混合しトナーを得た。

・カーボンブラック「カーボンブラックMA-100(三菱化成工業社製)」

・有彩色顔料「ファーストゲン マゼンタ R-11(大日本インキ工業社製)」

・帶電制御剤「アイゼン スピロンブラック TRH(保土谷化学工業社製)」

・オフセット防止剤ポリプロピレンワックス「ビスコール660P(三洋化成工業社製)」

・流動性向上剤「コロダイルシリカR972(日本エアロジル製)」

【0041】また得られたトナー[1]~[12]について次に記載の方法でトナー特性を評価した。

(1) 帯電量

トナー4gとフェライトキャリアF-100(日本鉄粉社製)96gを摩擦帶電させたサンプルを東芝ケミカル社製プローオフ帶電量測定装置で測定。

## (2) 定着性

トナー30gとフェライトキャリアF-100720gとを混合して現像剤を調整し、市販の複写機（感光体は有機感光体；定着ローラーの回転速度は150mm/s e.c. 但し、定着ローラー温度は可変に改造した。）で、ヒートローラー温度を変えて画像出しテストを行い、最低定着温度とオフセット発生温度を求めた。ここでの最低定着温度とは、JIS L 0849-1971に規定されている摩擦試験機を用いて、トナーの定着面を摩擦用白綿布で10回摩擦し、摩擦前後の画像面の光学密度をマクベス社の反射濃度計で測定し、次式による定着率が70%を越える際のヒートローラー温度をいう。

$$\text{定着率} (\%) = (\text{摩擦後の画像濃度}) / (\text{摩擦前の画像濃度}) \times 100$$

また、オフセット発生温度は後続のコピー紙汚染の有無を目視判定し、汚染の確認された時のヒートローラー温度により求めた。

## (3) 保存性

\*

トナー10gを20ccのスクリュー管に入れ、50°C × 40%RHで24時間放置し、トナーの凝集の程度により4段階にランク付けした。

Aランク・・・全く凝集なし。

Bランク・・・わずかに凝集するがスクリュー管に軽い衝撃を与えると再分散する。

Cランク・・・トナーの1/4程度が凝集しスクリュー管に軽い衝撃与えても再分散しない。

Dランク・・・凝集の程度が頭著でスクリュー管に強い衝撃与えても再分散しない。

## (4) 耐可塑剤移行性

定着後の画像を塩化ビニルシートに挟み、20g/cm<sup>2</sup>の荷重下、40°Cの雰囲気下に1週間放置した時の画像及び塩化ビニルシートの汚染の有無で判定する。表3にトナー[1]～[12]のトナー特性の評価結果をまとめて示す。

【0042】

【表3】

	使用例										比較使用例		
	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	1	2	
トナー	[1]	[2]	[3]	[4]	[5]	[6]	[7]	[8]	[9]	[10]	[11]	[12]	
トナーアイド	A	B	C	D	E	F	G	H	I	J	K	L	
樹脂量	87	87	87	87	87	87	87	87	95	87	87	87	
カーボンアラク	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	8	
有彩色顔料									5				
帯電制御剤	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1	
オフセット防止剤	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	4	
流動性向上剤									0.5				
トナー特性	帯電量 ( $\mu\text{C/g}$ )	-15	-18	-13	-20	-21	-24	-17	-18	-16	-23	-17	-18
	最低定着 温度(°C)	137	147	142	145	135	133	152	153	118*1	142	155	167
	オフセット 発生温度(°C)	210	220	210	205	210	205	≥240	≥240	200*1	215	180	210
	トナー保存性	A	←	←	←	←	←	←	←	←	B	A	
	耐可塑剤性	無	←	←	←	←	←	←	←	←	有	無	

【0043】註\*1 シリコンゴム製のヒートローラーとシリコンオイル供給装置付きの定着機で評価した。

【0044】表3の結果から明らかのように、本発明のポリエステル樹脂をバインダーに用いたトナーは、定着性（最低定着温度及び耐オフセット性）、保存性及び耐可塑剤移行性等のトナー特性が優れている。また、三価アルコール（トリメチロールプロパン）で架橋したポリエステル樹脂をバインダーに用いたトナー[1]（比較使用例1）は、本発明に係わるトナーよりも耐オフセット性、保存性及び耐可塑剤移行性の点で劣り、三価のカルボン酸（無水トリメリット酸）で架橋したポリエステル樹脂をバインダーに用いたトナー[12]（比較使用例2）は、本発明に係わるトナーよりも低温定着性が劣っている。表3の使用例1、2のトナー[1]、[2]について10000枚連続コピーを行った。10

000枚コピー後の画質は、初期の画質と同じであった。本発明のポリエステル樹脂を用いたトナーはキャリアとの長時間摩擦においても変化がなく、耐久性に優れていることが判る。

## 【0045】

【発明の効果】本発明は下記の効果を奏する。

(1) 本発明のポリエステル樹脂は、ノボラック型フェノール樹脂に線状又は低架橋のポリエステルがオキシアルキレンを介してグラフト化した構造を有しており、ポリエステルの本来有している溶融時における良好な流動性を損なうことなく、高温下においても適度な弾性を有している。本発明の樹脂を用いたトナーは低温定着性と高温下での耐オフセット性に優れているので、複写機の高速化に要求される好適な特性を有している。

(2) 本発明のポリエステルはカルボキシル基に由来

する酸価だけでなく、フェノール性水酸基価を任意に制御できるので、トナーの帶電量を所望に応じて変化させることができる利点を持つている。

(3) 本発明のポリエステル樹脂は軟化点が低いにも拘らず、高いT<sub>g</sub>を有しているので、これを用いたトナーの保存性は優れている。

(4) 本発明のポリエステル樹脂は、強韌な樹脂強度を有しており、これを用いたトナーはキャリアとの摩擦

において摩耗が少なくトナーの耐久性が優れている。

(5) 本発明のポリエステル樹脂は、その骨格にノボラック樹脂構造を有しており、トナーを製造する工程でメチレン架橋及び／又は金属架橋させることができ、高温下での耐オフセット性の極めて優れたトナーを与えることができる。以上述べたように、本発明のポリエステル樹脂をバインダーとして用いたトナーは、種々の速度の複写機やプリンター等の用途に特に有用である。